

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241117

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/04
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-035421

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.2001

(72)Inventor : TOKUMITSU KATSUHISA
FUJIMOTO HIROYUKI
MABUCHI AKIHIRO
NATARAJAN CHINNASAMY

(54) GRAPHITE BASED CARBON MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbon material for a lithium secondary battery, which has excellent initial efficiency and high discharge capacity even in the case of using an electrolyte containing propylene carbonate having excellent low temperature property in the lithium secondary battery, and to provide a manufacturing method therefor and a lithium secondary battery using the material as a negative electrode.

SOLUTION: The graphite based carbon material is coated with a thermal decomposition carbon material on its surface. The negative electrode material for the lithium secondary battery consists of the graphite based carbon material coated with the thermal decomposition carbon on the surface. The lithium secondary battery uses the negative electrode material consisting of the graphite based carbon material coated with the thermal decomposition carbon on the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-241117
(P2002-241117A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テマコード* (参考)	
C 0 1 B	31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 Z	4 G 0 4 6
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M 4/02	D	5 H 0 2 9
	4/58				5 H 0 5 0
	10/40		10/40	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-35421(P2001-35421)

(22) 出願日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 徳満 勝久

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 藤本 宏之

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛系炭素材料、その製造方法、リチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池において、低温特性の優れたプロピレンカーボネートを含む電解液を用いる場合においても、初期効率が良好でかつ放電容量が高いリチウム二次電池用黒鉛系炭素材料、その製造方法、およびこの材料を負極として用いたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 表面が熱分解炭素により被覆されている黒鉛系炭素材料；その製造方法；表面が熱分解炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなるリチウム二次電池用負極材料；および表面が熱分解炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなる負極材料を用いたリチウム二次電池。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面が熱分解アモルファス状炭素により被覆された黒鉛系炭素材料であって、広角X線回折測定において、回折角(2 θ)15度近傍での被覆処理後の黒鉛系炭素材料の回折強度(a)と同角度近傍における被覆処理前の黒鉛系炭素材料の回折強度(b)との比(a/b)が3.7以上である黒鉛系炭素材料。

【請求項2】表面が熱分解アモルファス状炭素により被覆された黒鉛系炭素材料の製造方法において、熱分解炭素源となる原料を黒鉛系炭素材料に化学蒸着させて、熱分解炭素被覆層を生成させた後、蒸着温度よりも高い温度で熱処理することを特徴とする黒鉛系炭素材料の製造方法。

【請求項3】熱分解炭素源が、エチレン、プロピレン、トルエン、ベンゼンおよびメタンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項2に記載の黒鉛系炭素材料の製造方法。

【請求項4】表面が熱分解アモルファス状炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなるリチウム二次電池用負極材料。

【請求項5】表面が熱分解アモルファス状炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなる負極材料を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛系炭素材料に関し、より詳しくはプロピレンカーボネートを含む電解液との接触条件下においても優れた充放電効率を発揮するリチウム二次電池の負極用炭素材料として有用な黒鉛系炭素材料、その製造方法、リチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】負極活物質としてリチウムを用い、正極活物質として金属カルコゲン化物、金属酸化物などを用い、電解液として非プロトン性有機溶媒に種々の塩を溶解させた溶液を用いる、いわゆる「リチウム二次電池」は、高エネルギー密度型二次電池の一種として注目されており、盛んに研究が行われている。

【0003】従来のリチウム二次電池においては、負極活物質であるリチウムは、箔状などの単体形態で用いられることが多かった。しかしながら、このような電池は、充放電を繰り返すうちに、樹枝状リチウムが析出して、両極が短絡するので、充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有する。

【0004】そこで、負極活物質として、アルミニウム(あるいは鉛)、カドミウムおよびインジウムを含む可融性合金(Al-Cd-In-Li系合金あるいはPb-Cd-In-Li系合金)を用いることにより、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時には合金からリチウムを溶解させる技術によるリチウム二次電池が提案されている(米国特

許第4,002,492号(1977)参照)。しかしながら、このような材料を用いる電池においては、樹枝状リチウムの析出は抑止できるものの、材料から電極への加工性が低下するという新たな問題点が生じる。

【0005】近年、新しい負極材料を使用して、従来技術における問題点を解決しようとする試みがなされている。その様な試みの一つとして、リチウムを各種の炭素材料に担持させる研究が盛んに行われている。リチウム二次電池用負極として、黒鉛にリチウムを担持させた炭素材料を用いる場合には、電池の充電時にリチウムが黒鉛の層間に挿入(インターカレーション)され、放電時に黒鉛層間よりリチウムが放出(デインターカレーション)される。一般に、この場合LiC₆という組成から求められる理論的な容量は、372Ah/kg(炭素ベース)である。しかしながら、黒鉛材料をリチウム二次電池の負極材料として用いる場合には、電解液として低温特性に優れたプロピレンカーボネートを含む電解液が使用できないという問題がある。これは、黒鉛表面において、プロピレンカーボネートが電気化学的に分解されて、充電が行えないからである。このような問題に対処すべく、プロピレンカーボネートを含まない、エチレンカーボネート系電解液を用いる場合には、黒鉛系炭素材料を負極に用いても、充電できることが発表されている(Journal of Electrochemical Society, 137, p2009(1990))が、この場合には、電池としての低温特性が低下するという新たな問題を生じる。また、前述した通り、黒鉛の理論容量は372Ah/kgであるが、有限な結晶子を有する黒鉛粒子中には多くの結晶欠陥が含まれているので、粒子全体がLiC₆構造を形成することはできない。その結果、多くの黒鉛系炭素材料では、放電容量が372Ah/kgを大きく下回る性能しか発現されないという問題もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、リチウム二次電池において、低温特性の優れたプロピレンカーボネートを含む電解液を用いる場合においても、初期効率が良好でかつ放電容量が高いリチウム二次電池用黒鉛系炭素材料、その製造方法、およびこの材料を負極として用いたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、リチウム二次電池の負極用材料における従来技術の問題点に鑑みて、研究を重ねた結果、黒鉛系炭素材料の表面を熱分解炭素で被覆した後、被覆処理時の温度よりも高い温度で熱処理する場合には、炭素材料の表面にアモルファス炭素層が形成されること、このアモルファス炭素層からなる被覆層が、炭素材料によるプロピレンカーボネートの電気化学的分解反応を抑制するとともに、高い充電容量の発現に寄与することを見出した。

【0008】即ち、本発明は、以下に示す黒鉛系炭素材

料、その製造方法、リチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池を提供するものである。

1. 表面が熱分解アモルファス状炭素により被覆された黒鉛系炭素材料であって、広角X線回折測定において、回折角(2 θ)15度近傍での被覆処理後の黒鉛系炭素材料の回折強度(a)と同角度近傍における被覆処理前の黒鉛系炭素材料の回折強度(b)との比(a/b)が3.7以上である黒鉛系炭素材料。

2. 表面が熱分解アモルファス状炭素により被覆された黒鉛系炭素材料の製造方法において、熱分解炭素源となる原料を黒鉛系炭素材料に化学蒸着させて、熱分解炭素被覆層を生成させた後、蒸着温度よりも高い温度で熱処理することを特徴とする黒鉛系炭素材料の製造方法。

3. 熱分解炭素源が、エチレン、プロピレン、トルエン、ベンゼンおよびメタンからなる群から選ばれた少なくとも1種である上記項2に記載の黒鉛系炭素材料の製造方法。

4. 表面が熱分解アモルファス状炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなるリチウム二次電池用負極材料。

5. 表面が熱分解アモルファス状炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなる負極材料を用いたリチウム二次電池。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において出発原料として粒子形態で使用される黒鉛系炭素材料は、特に限定されるものではなく、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化されたメソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維などが例示される。その平均粒径は、0.1~100 μ m程度であり、より好ましくは5~50 μ m程度である。なお、本明細書において、原料である黒鉛系炭素材料および生成物(熱分解炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料)のいずれにおいても、平均粒径とは、乾式レーザー回折測定法によって得られた体積粒度分布における中心粒径を意味する。また、比表面積は、BET法により測定した数値を示す。

【0010】本発明においては、700~1300℃程度の温度で、上記の様な黒鉛系炭素材料粒子と熱分解により炭素を生成するガス状炭化水素とを接触させることにより、炭素材料粒子表面に炭素を化学的に蒸着させ、熱分解させた後、該粒子を不活性雰囲気中で化学蒸着温度よりも高い温度で熱処理する。その結果、アモルファス状炭素により被覆されて、比表面積が低下した黒鉛系炭素材料が得られる。黒鉛系炭素粒子素材に対する化学蒸着/熱分解反応は、通常700~1300℃程度、より好ましくは800~1000℃程度で行う。化学蒸着/熱分解時の温度が高すぎる場合には、析出する炭素が繊維状になったり、すす状になったりするために、炭素粒子表面を十分に被覆することができず、高い充放電効率が得られない。これに対し、温度が低すぎる場合には、ガス状炭化

水素の熱分解反応が十分に進行しないので、やはり表面が均一に被覆されない。

【0011】化学蒸着反応に使用する炭化水素としては、エチレン、プロピレン、メタン、トルエン、ベンゼンなどがあげられる。化学蒸着/熱分解温度でガス状を呈するこれらの炭化水素は、濃度100%でも使用できるが、反応をコントロールするためには、アルゴン、窒素、ヘリウムなどの不活性ガスにより、濃度0.01~80%程度、好ましくは1~60%程度、より好ましくは5~50%程度に希釈して使用することが望ましい。ガス状炭化水素の濃度が低すぎる場合には、反応が十分に進行しない。これらの炭化水素は、単独で使用しても良く、あるいは2種以上を混合して使用しても良い。

【0012】上記の化学蒸着/熱分解反応後に引き続いて行う被覆炭素粒子の熱処理は、化学蒸着温度よりも高い温度であって、かつ1500℃以下の温度で行うことが好ましい。1500℃を上回る高い温度で熱処理を行う場合には、被覆粒子の表面が黒鉛化されて、内部の黒鉛粒子の表面と類似することになり、充放電効率の改善効果が小さくなってしまう。被覆炭素粒子の熱処理は、アルゴン、窒素、ヘリウムなどの不活性ガス中で行う。熱処理は、蒸着/熱分解反応終了後に、被覆炭素材料粒子を反応器から取り出すことなく、雰囲気ガスを不活性ガスに置換し、次いで昇温させる手法を採用しても良く、あるいは蒸着/熱分解反応終了後、被覆炭素粒子を室温まで下げ、反応器から取り出した後、別の反応器内で不活性ガス雰囲気下で熱処理を行っても良い。この様にして得られる本発明による黒鉛系炭素材料粒子(アモルファス状炭素層により被覆された黒鉛系炭素材料粒子)は、広角X線回折測定において、回折角(2 θ)15度近傍での被覆処理後の黒鉛系炭素材料の回折強度(a)と同角度近傍における被覆処理前の黒鉛系炭素材料の回折強度(b)との比(a/b)が3.7以上である黒鉛系炭素材料である。

【0013】この様な黒鉛系炭素材料は、プロピレンカーボネートを分解させないので、これを含む電解液中でも充放電反応を行うことができ、かつ初期効率が80%以上に達し、更に放電容量も向上する。これは、化学蒸着による被覆処理後の熱分解処理により、被覆粒子の表面状態が改善されるためであろうと推測される。

【0014】上記の様な特性を有する本発明の炭素材料は、リチウム二次電池の負極用材料として有用である。

【0015】また、本発明による炭素材料を負極材料とし、公知の正極材料、電解液(通常の黒鉛系負極材料表面で電気化学的分解を生じやすいプロピレンカーボネート系電解液であっても良い)、多孔質セパレータ、集電体、ガasket、封口板、ケースなどと組み合わせて、常法により、リチウム二次電池を作成することができ

る。

【0016】正極活物質としては、LiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄などを単独あるいは混合して用いることができ

(4)

5

る。

【0017】電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルなどの非プロトン性溶媒などにアニオン生成塩を溶解したものが例示される。これらの中では、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソランなどの強い還元雰囲気でも安定なエーテル系溶媒あるいは前記した溶媒中の2種類以上の混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI などの溶媒和しにくいアニオンを生成する塩を溶解させたものを用いることが好ましい。

【0018】リチウム二次電池を製造する場合には、上記の負極材料、正極材料および電解液とともに、常用の多孔質ポリプロピレン製不織布をはじめとするポリオレフィン系の多孔質膜のセパレータ、集電体、ガスケット、封口板、ケースなどの電池構成要素を使用して、常法に従って、円筒型、角型あるいはボタン型などの任意形態のリチウム二次電池を組み立てることができる。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、黒鉛系炭素材料粒子表面に熱分解性炭素を化学蒸着させた後、熱処理することにより、アモルファス化被覆層を有し、比表面積を低減化した新規な改質炭素材料が得られる。この炭素材料をリチウムイオン電池の負極材料として使用する場合には、電解液として低温特性の優れたプロピレンカーボネートを含む電解液が使用でき、かつ、プロピレンカーボネートを含む電解液中での初回の充放電効率を80%以上に向上させ、かつ放電容量が向上するという顕著な効果が達成される。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

* 黒鉛の表面処理

炭素粒子素材として、平均粒度 $23.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $4.35\text{m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛粒子を用いた。この人造黒鉛粒子 100g を反応器に入れ、エチレン/アルゴン=5/95(体積比)の混合ガスを流通させながら、 800°C まで昇温した後、同温度で6時間保持することにより化学蒸着/熱分解反応を行った。その後、被覆炭素粒子を取り出し、他の反応器内に収容し、アルゴン雰囲気中 1100°C で1時間熱処理を行

った。熱処理反応後の被覆炭素粒子の比表面積は $11.23\text{m}^2/\text{g}$ であった。

* 炭素極(作用極)の作成

上記の様に得られた表面改質後の黒鉛粒子92重量部とPVdF(アルドリッチケミカル社製)8重量部とを混合し、N-メチルピロリドン80重量部を用いて液相で均一に攪拌した後、ペースト状とした。得られたペースト状混合物をドクターブレードにより用いて鋼箔に塗布し、乾燥し、圧着させることにより、炭素極を作製した後、 20°C で6時間真空乾燥した。

* 試験セルの組立

上記で得られた炭素極を 1cm^2 の大きさに切り出したものに対して、対極として充分量のリチウム金属を使用した。また、電解液として $1\text{mol}/1$ の濃度に LiClO_4 を溶解させたプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶媒(体積比1:1:2)を用い、セパレータとしてポリプロピレン不織布を用いて、リチウム二次電池を作製した。

* 電極特性の測定

得られたリチウム二次電池の充放電特性を以下の様にして、測定した。

【0021】充電は、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流により 1mV まで充電を行った後、 1mV の電位に保持することにより行い、充電時間は充電開始直後から12時間とした。放電は、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で、 2V まで放電させた。放電容量および効率、カット電圧が 1.3V の時の容量および効率を測定した。

実施例2

実施例1と同様にして被覆処理を行った黒鉛粒子材料を用い、かつ試験セルの組立時に電解液として、 $1\text{mol}/1$ の濃度に LiClO_4 を溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶媒(体積比1:1)を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製して、その電極特性の測定を行った。

比較例1

実施例1で用いた人造黒鉛粒子をそのまま使用する以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製して、その電極特性の測定を行った。

比較例2

実施例1で用いた人造黒鉛粒子(実施例1と同じ材料)をそのまま使用する以外は実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製して、その電極特性の測定を行った。

【0022】実施例1~2および比較例1~2で得られた電極測定結果をまとめて表1に示す。

【0023】

【表1】

	炭素極の電極特性					
	1 サイクル		2 サイクル		3 サイクル	
	放電容量 (Ah/kg)	充放電 効率(%)	放電容量 (Ah/kg)	充放電 効率(%)	放電容量 (Ah/kg)	充放電 効率(%)
実施例 1	371	80.9	372	96.1	375	97.5
実施例 2	375	87.7	378	97.3	381	97.9
比較例 1	316	21.0	321	69.0	318	76.0
比較例 2	353	88.0	353	97.0	353	98.0

表1に示す結果から、本発明により改質された黒鉛系炭素材料の優れた性能が明らかである。

試験例 1

本発明において、熱分解アモルファス炭素による被覆効果を定量化するために、黒鉛粒子の未処理品(比較例1で用いた人造黒鉛粒子)と本発明による表面処理を行った被覆黒鉛粒子材料(実施例1による処理材料)について、広角X線回折測定を行った結果を図1に示す。図1において、表面処理材料では、15〜25度付近にブロードなショルダーピーク(バンド)が見られる。これは、黒鉛粒子表面にアモルファスな炭素層が堆積したことを示しており、黒鉛粒子の表面構造が改質されていることが明らかである。

【0024】アモルファス層の割合は、化学蒸着反応に使用するガスの種類、蒸着処理温度および時間などにより、任意に選択することができるが、本発明の効果を発現する割合を実験的に定量化した結果、被覆処理後の黒鉛系炭素材料における回折角(2θ)15度近傍での回折強

度(a)と、被覆前の黒鉛系炭素材料における同角度近傍における回折強度(b)の比(a/b)に関して、4時間被覆処理後のa/b比は3.7であり、そのプロピレンカーボネートを含む電解液中での初期効率は50.1%まで向上した。これに対し、被覆処理未実施の黒鉛系炭素材料の初期効率は、21.0%にとどまっていた。

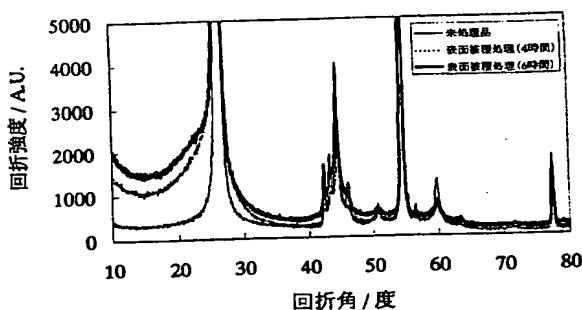
【0025】同様に、6時間被覆処理後のa/b比は5.6であり、同条件での初期効率は80.9%まで向上した。

20 【0026】上記の結果から、黒鉛系炭素材料の初期効率は、アモルファス炭素による被覆量にほぼ比例すると言える。よって、初期効率を50%以上とするためには、黒鉛系炭素材料表面への被覆量は、a/b比において3.7以上となる量が好ましく、初期効率をさらに改善するためには、a/b比が5.6以上となる量がより好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】黒鉛粒子の未処理品と本発明による表面処理を行った被覆黒鉛粒子材料について、広角X線回折測定を行った結果を示すチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 馬淵 昭弘
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 ナタラジャン・チンナサミイ
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(6)

F ターム(参考) 4G046 EA05 EB02 EB06 EC02 EC06
5H029 AJ03 AK03 AL07 AL08 AM03
AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ22
CJ24 EJ12 HJ13
5H050 AA06 AA08 BA17 CA08 CA09
CB08 CB09 EA22 EA24 FA18
GA02 GA22 GA24 HA13